

公開特許公報

①特開昭 50-128150

④公開日 昭50.(1975) 10.8

②特願昭 49-34378

②出願日 昭49.(1974) 3.29

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6967 51
7363 41
7235 49

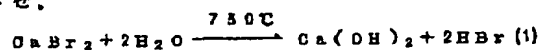
⑤日本分類

57 E23
14 01
21PA53

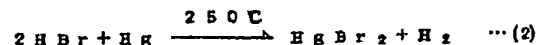
⑤ Int. Cl²

H01M 8/06
C12B 1/00

素を気体燃料電池に導き、電気を発生させる方法がある。しかしながら天然ガスを利用するものはパイプラインなどの大がかりな設備を必要とし、特に日本などの天然ガス資源を持たない国では現状にそぐわない。また改質装置も高温(700~900℃)状態で使用され、高温にするために何んらかの熱エネルギーや、遷移金属系の触媒を必要とする。水の電気分解による水素を利用するのは水素を製造するために電気エネルギーを必要とする。化学反応を利用する方法はたとえば臭化カルシウムと水とを反応させて水素を取り出す場合には次のようにクローズドサーキットで行なわれる。まず臭化カルシウムと水を次のように反応させ、



次に臭化水素と水銀とを次のように反応させ、



次に(1)の反応で生じた水酸化カルシウムと(2)の反応で生じた臭化水銀とを反応させ、

特 許 願 第 49 年 3 月 29 日

特許庁長官殿

発 明 の 名 称

発電装置

発 明 の 者

茨城県日立市東町4丁目1番1号
日立化成工業株式会社 茨城研究所内
小 牧 昭 夫 (ほか4名)

特 許 出 願 人

郵便番号 100

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

名 称 (445) 日立化成工業株式会社

代 表 者 藤 久 保 三 郎

代 理 人

郵便番号 100

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 株式会社日立製作所内

電 話 東京 370-2113 (大代表)

送 附 書類の目録

(1) 明 細 書 1 冊
(2) 発 明 の 概 要 1 冊
(3) 発 明 の 概 要 1 冊

49-034373

明 細 書

1 発明の名称

発電装置

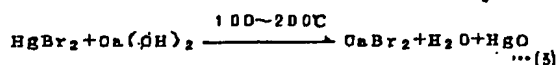
2 特許請求の範囲

気体燃料電池装置および水素を発生する発酵装置からなり、前記発酵装置で発生する水素を前記気体燃料電池装置に導くことを特徴とする発電装置。

3 発明の詳細な説明

現在、世界的な化石燃料の不足、公害の発生などからグリーン・エネルギーとしての水素が注目されている。そしてその水素を製造利用する方法が各種考案されている。

たとえば天然ガスをパイプラインで導き、改質装置により不純物分を少なくし、改質したガスを気体燃料電池に導き、電気を発生する方法や、水の電気分解により水素を発生させ、それをいつたんポンペにガス状あるいは液状の形で貯蔵し、この水素を気体燃料電池に使用し、電気を発生させる方法や、化学反応により水素を発生させその水



生じた臭化カルシウムを戻して(1)の反応に使用する。次に酸化水銀を加熱して酸素と水素に分離する。



水銀は元に戻して(2)の反応で使用する。

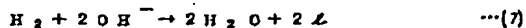
しかしながらこの方法も(1)で発生する臭化水素により装置が激しく腐蝕したり、水銀の回収が完全に行なわれず、公害などをひき起す危険性があり、好ましくない。

本発明の目的は上記のような資源不足や有害物の生成などの恐れなく、電気を発生することのできる発電装置を提供することにある。

古くからアセトンブタノール菌によりデンプン質、糖質原料からアセトン、ブチルアルコールなどを生成する発酵(アセトン、ブタノール発酵)、酪酸菌により炭水化物から酪酸を生成する発酵(酪酸発酵)、Aerobacter, Bacillus 属の菌によりデンプン質、糖質原料からブチレン

- 3 -

の場合(7)式のようになり、電解液が酸性の場合(8)式のようになる。

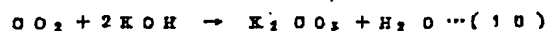


槽層素電池数をN、負荷電流を*a* (A)とするとその電池の理論水素消費量*y*は(9)式で表わされる。

$$y = 0.418 a \times N \quad (\text{L/hr}) \quad \dots(9)$$

ただし電流効率*η*は100%の場合である。実際には*η*は95~100%である。

また前述のように水素発酵による水素中には炭酸ガスを40~70%含んでいるため、この混合ガスをアルカリ性電解液たとえばカ性カリ水溶液を使用した水素-酸素燃料電池に使用した場合、炭酸ガスがカ性カリと反応して、

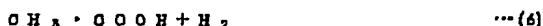
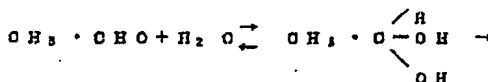


(10)式に示すように炭酸カリウムを形成し、電池の内部抵抗を高め、電圧低下の原因になる。

たとえば第1図において示すように水素-酸素燃料電池の素電池20を使用し、水素発酵で得られた混合ガスで作動させる。1、2はそれぞれす

- 5 -

グリコールを生成する発酵(ブチレングリコール発酵)などはいずれも生成物として、水素を発生することが知られている。(以下、水素を発生する発酵を水素発酵と称す。)たとえばアセトンブタノール発酵では一般に次の(5)、(6)式の反応にしたがつて水素を発生するといわれている。



このように発生したガス中には同時に炭酸ガス(CO₂)が約60% (ガス量比)混合している。このように発生した水素はいままでは大気中に棄てられていた。

本発明はこのようにいままで排気されていた水素に着目し、この水素を燃料電池の燃料に有効に利用し、発電するようにしたものである。

気体燃料電池の代表的な水素-酸素(空気)燃料電池における水素極反応は電解液がアルカリ性

- 4 -

法50×50mm電極面積25cm²の水素極、酸素極であり、それぞれ水素室3、酸素室4の側壁に設けられている。5は30%カ性カリ水溶液を注入してある電解液室である。8は炭酸ガスを含んだ水素を導入する導入口であり、9は余剰ガスを排気する排気口である。10は酸素の導入口であり、11はその排気口である。6、7はそれぞれ電解液の排出口、注入口である。この装置において負荷電流を1.5Aに設定したときの作動結果を第2図に示す。この図は炭酸カリウム形成率と素電池発生電圧との関係を示したものである。このようにアルカリ性電解液を使用したこの電池は炭酸カリウム形成率約20%に到るまでの時間内では問題なく使用できる。しかしそれ以上の時間の運転には炭酸ガスを除去するか、あるいは電解液を炭酸ガスと反応して変質しない酸性のものに変える必要がある。

以下図面により本発明の実施例を示す。

実施例1

第5図は発電装置を示し、12は容器であり、

- 6 -

この内部で水素発酵を行なわせる。15は容器12と第1図において示すと同様な素電池20の水素の導入口8に接続したパイプであり、その途中に流量調整弁13、炭酸ガス除去装置14を設けている。水素発酵は、グルコース10g、肉エキス1g、ペプトン1g、食塩0.5gの培地5Lを120℃、10分間蒸気殺菌後33℃に冷却し、*Aerobacter aerogenes* IAM1019（微生物研究第819号）の種母200mlを添加して33℃で静置培養して行ない、10～70時間にわたってガス150Lを炭酸ガス64g、水素36gの割合で発生した。種母としては同じ培地に保存斜面の菌を植付けて、48時間33℃で静置培養したものを用いた。この発生した混合ガスをいつたん炭酸ガス除去装置14に導き、ここで炭酸ガスを吸収させ、水素のみを素電池20に供給する。このようにして得た水素で素電池20を負荷電流約2A、電圧0.75Vで電圧低下なく60時間作動させることができた。なお炭酸ガス除去装置14はソーダ・ライムを容器に収容したもの

- 7 -

のときの電圧は0.8Vであり、作動時間中低下は認められなかった。

実施例3

第5図は他の実施例になる発電装置を示し、16は耐圧容器であり、この内部で実施例1と同じ水素発酵を行ない、かつ60時間にわたって発生した水素54Lを貯蔵するためのものである。15は耐圧容器16と実施例1と同様な素電池20の水素の導入口8との間に接続したパイプであり、途中、圧力調整器17、ソーダ・ライムを使用した炭酸ガス除去装置14を設けたものである。貯蔵した混合ガスを耐圧容器16から圧力調整器17により減圧して、素電池20に供給し、過負荷電流4Aで、連続2時間作動を15回行なえた。電圧は1回目0.70V、第15回目0.68Vと電圧低下はきわめて小さかった。

実施例4

第6図は他の実施例になる発電装置を示す。

12は容器であり、この中で実施例2の水素発酵を行なうものである。15は容器12と実施例

である、

実施例2

第4図は発電装置を示す。

水素発酵（アセトンプタノール発酵）は、甘蔗糖蜜250g、大豆粕10g、硫酸4.6g、炭酸カルシウム3.5gに水を加えて25Lとし、120℃、20分間蒸気殺菌後30℃に冷却し、*Clostridium kaimantoi* IF03353の種母120mlを加えて30℃で静置培養して行ない、種母添加後8時間から68時間の間にガス49Lを炭酸ガス60g、水素40gの組成の割合で発生した。種母としては砂培養から出芽して、熱処理を含む通常の種母育成法を4回繰返したものを、このようにして得た混合ガスをアルカリ性電解液に代えて96gリン酸水溶液を使用した第1図において示す素電池と同一構造の素電池21の導入口8に直接導いた。15は素電池21と容器12に通ずるパイプ、13は混合ガスの流量調整弁である。この素電池21は約0.85Aの負荷電流で60時間作動することができた。なおこ

- 8 -

2と同様の素電池21の水素の導入口8に接続したパイプであり、その途中にポンプ18、耐圧容器19、圧力調整器17を設けている。容器12内で発生した混合ガスをポンプ18によりいつたん耐圧容器19に貯蔵し、この貯蔵した水素を圧力調整器17で減圧して、必要に応じて素電池21に供給する。この発電装置は過負荷電流1.7Aで連続1時間作動を25回行なえた。電圧は1回目0.72V、25回目0.69Vであり、電圧低下は小さかった。

水素は上記実施例の他に下記のような水素発酵などでも得られる。

- (1) とうもろこしの粉6gを100mlの水に加えて120℃30分間殺菌後37℃に冷却した液に *Clostridium acetobutylicum* IF03853の種母2mlを加えて37℃で静置培養したところ5～60時間にわたって2.6Lのガスが発生し、その組成は炭酸ガス59g、水素41gであつた。種母はアセトンプタノール発酵で通常用いられている方法で育成した。

- 10 -

(四) 蔗糖 8 g、塩化アンモニウム 0.25 g、リン酸一カリウム 0.15 g、塩化カルシウム 0.15 g、水和硫酸マグネシウム 0.2 g を 100 ml の水に溶解して、120℃で10分間殺菌後30℃に冷却して、*Aerobacter aerogenes* IAM1063 を植付け30℃で静置培養したところ、15~40時間にわたつて、4.5 L のガスが発生し、その組成は炭酸ガス 68%、水素 32% であつた。

(五) ブドウ糖 5 g、酵母エキス 0.1 g、炭酸カルシウム 2.5 g、りん酸一カリウム 0.05 g、水和硫酸マグネシウム 0.05 g を含む培地 100 ml を 120℃で15分間殺菌後30℃に冷却し、*Clostridium butyricum* IFO3852 を植付けて30℃で静置培養したところ10~52時間にわたつて2.7 L のガスが発生し、その組成は炭酸ガス 46%、水素 54% であつた。

(六) 甘藷澱粉 7 g、肉エキス 1 g、炭酸カルシウム 1 g、硫酸 1 g、りん酸一カリウム 0.05 g

- 11 -

酸ガス 63%、水素 37% であつた。

(七) グルコース 8 g、大豆粕 0.5 g、炭酸カルシウム 0.2 g を含む培地 100 ml を 120℃で20分間殺菌後、冷却して *Bacillus polymyxa* IFO3020 を植付けて35℃で静置培養したところ、10~45時間にわたつて2.8 L のガスが発生し、その組成は炭酸ガス 62%、水素 38% であつた。

(八) (一)~(七)の水素発酵は特に少量の原料で水素を発生することができるので、これを小さな容器で行なわせ、また低容量の燃料電池を使用すれば小型の発電装置を作ることができ、かなりの時間作動が可能である。

たとえば水素発酵(八)における水素発生量は $2.8 \text{ L} \times 0.42 / 3.5 \text{ hr} = 0.42 \text{ L} / 3.5 \text{ hr} = 0.12 \text{ L} / \text{hr}$ であり、前記(9)式より $0.0293 \text{ L} / \text{hr} = 0.418 \text{ A} \times 70 \text{ mA}$ 水素の利用効率は90~95%であるから、負荷電流約65 mAで3.5時間の作動が可能である。実施例2の装置でこの水素発酵を行つて負荷

- 13 -

を含む培地 100 ml を 120℃で15分間殺菌後30℃に冷却し、*Aerobacter aerogenes* IAM1133 を植付けて30℃で静置培養したところ6~60時間にわたつて3.5 L のガスが発生し、その組成は炭酸ガス 61%、水素 39% であつた。

(九) グリセリン 4 g、大豆粕 0.5 g、炭酸カルシウム 0.2 g を含む培地 100 ml を 120℃、20分間殺菌後30℃に冷却し、*Aerobacter aerogenes* IAM1019 を植付けて30℃で静置培養したところ15~48時間にわたつて2.5 L のガスが発生し、その組成は炭酸ガス 58%、水素 42% であつた。

(十) 精製糖蜜(蔗糖を50%含む) 1 g、大豆粕 1 g、ペプトン 0.5 g、硫酸 0.1 g、炭酸カルシウム 4 g を含む培地 100 ml を 120℃、15分間殺菌後冷却して、*Clostridium butyricum* IFO3852 を植付けて35~37℃で静置培養したところ16~70時間にわたつてガスが4.0 L 発生し、その組成は炭

- 12 -

電流 65 mA で作動したところ初期電圧 0.81 V、3.5時間後も電圧低下は認められなかつた。

炭酸ガス除去は炭酸ガスと水素との分子径の違いを利用し、水素のみを透過するポリエチレン膜、シリコンゴムあるいは素板板などを利用したり、また合成ゼオライト、50%カ性カリ水溶液などの炭酸ガスのみと反応する炭酸ガス吸収剤を利用できる。

なお上記実施例ではいずれも小さな水素発酵装置および気体燃料電池の素電池を用いた小さな発電装置を示したが、水素発生量、用途により必要に応じて、この素電池を多数直列に接続することにより、高電圧を得ることができ、並列に接続することにより大電流を得ることができ、発電規模は適宜変えることができる。

本発明は水素発酵により発生する水素を気体燃料電池の燃料に使用し、電気エネルギーに変換する発電装置であり、発酵工業でいままで単に排気されていた水素を有効に利用できる。またこれによると従来の電気エネルギー源を得る方法とは異

- 14 -

なり。化石燃料。電気エネルギー。金属水素化合物などのような新たなエネルギー源を必要とせず。また有害物質を生成することもなく電気エネルギーを得ることができる。

また小型容量(数十w程度)の発電装置では容器の中で水素発酵を起させ。それを水素発生器として使用し。これを燃料として気体燃料電池に導いて。家庭用。工業用。交通用としての電源として利用できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を説明するための水素-炭酸燃料電池の素電池を示す断面図。第2図は第1図の素電池に水素発酵によつて得た炭酸ガスと水素の混合ガスを導いたときの発生電圧-炭酸カリウム形成率特性を示したグラフ。第3~6図はそれぞれ本発明の実施例になる発電装置を示すシステム図である。

- | | |
|---------|---------|
| 1...水素極 | 2...酸素極 |
| 3...水素室 | 4...酸素室 |
| 5...電解液 | 6...排出口 |

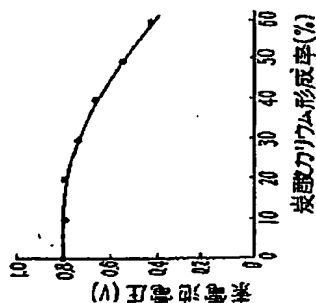
- 15 -

- | |
|------------|
| 7...注入口 |
| 9...排気口 |
| 11...排気口 |
| 13...流量調整弁 |
| 15...パイプ |
| 17...圧力調整器 |
| 19...耐圧容器 |
| 21...素電池 |

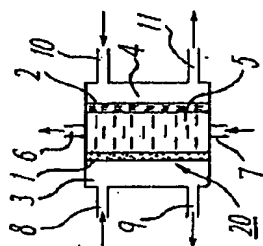
- | |
|---------------|
| 8...導入口 |
| 10...導入口 |
| 12...容器 |
| 14...炭酸ガス除去装置 |
| 16...耐圧容器 |
| 18...ポンプ |
| 20...素電池 |

代理人 弁理士 薄田利幸

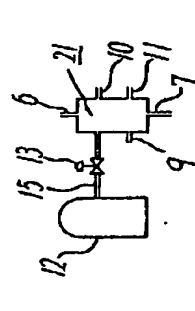
第2図



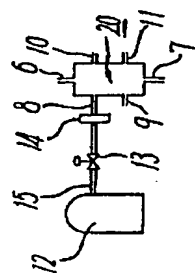
第1図



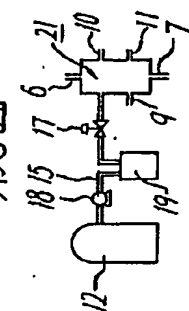
第4図



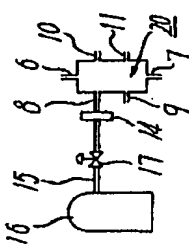
第3図



第6図



第5図



前記以外の発明者

住 所 変 更 届

昭和 50 年 3 月 5 日

特許庁長官 殿

住 所 茨城県日立市東町4丁目13番1号
日立化成工業株式会社 茨城研究所内

氏 名 池 野 洋 二

住 所 同 上

氏 名 波 多 野 浩 夫

住 所 同 上

氏 名 荒 巻 敏

住 所 同 上

氏 名 古 賀 彌

1. 事件の表示 特開 昭49-34378号

2. 住所を変更した者

事件との関係 出願人

旧住所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

新住所 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号

名称(445) 日立化成工業株式会社

代表者 高 木 正

3. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号

株式会社 日立製作所内

氏 名 (7237) 弁 理 士 澤 田 利 幸